ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ
С ВРЕДИТЕЛЯМИ, БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ
ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть XV-я

Москва — 1984 г.

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МСХ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Данные методики апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

Москва - 1984 г

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза СССР и лабораторий других министерств и ведомств, занимающихся анализом остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР (председатель Группы экспертов д.б.н. М.А.Клисенко).

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы НИИиТМ им.Марциновского Е.И. и Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

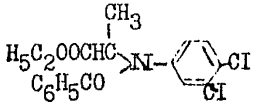
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
Л.Г.Александрова, Д.Е.Тиренко, С.В.Лопатко (секретарь),
М.А.Клисенко (председатель), Г.И.Короткова, В.Е.Кривенчук,
М.В.Письменная (зам.председателя), Г.А.Хохолькова.

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР
А.И.ЗАИЧЕНКО
24 августа 1983 г.
№ 2838-83

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ СУФФИКСА В ПОЧВЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Настоящие методические указания распространяются на определение содержания суффикса в почве.

I. Краткая характеристика препарата:



$C_{18}H_{17}O_3Cl_2NO_3$

Мол.масса 366,26

Суффикс – этиловый эфир — N-бензоил-N-(3,4-дихлорфенил)-аланин - белое кристаллическое вещество с Т.пл. 70-71°С. Практически не растворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях: в этаноле около 10%, метаноле 20%, ацетоне 70%, четыреххлористом углероде 45%, диметилальдегиде 38%, циклогексане 50%, толуоле 15% (по массе и объему).

Препарат выпускается в форме эмульгирующего концентрата с содержанием 40% действующего вещества. Применяется в качестве гербицида против овсюга в посевах зерновых культур.

Малотоксичен для человека и теплокровных животных:

$ЛД_{50}$ ≈ I 550 мг/кг.

2. Методика определения суффикса

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на извлечении суффикса из пробы органическим растворителем с последующим определением суффикса с помощью газожидкостной и тонкослойной хроматографии . . Количественное определение суффикса проводится методом абсолютной калибровки и визуальным сравнением площади и окраска пятен стандарта и пробы . . Для этих целей может быть также рекомендовано использование денситометра. Минимально детектируемые количества I нг (ГЖХ) и I мкг (ТСХ). Линейный динамический диапазон детектирования не менее 60 нг.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определения концентраций - 0,0I мг/кг (ГЖХ) и I,00 (ТСХ) Для определения концентраций больших I,00 мг/кг берется аликвотная часть. Предел обнаружения - 0,0I мг/кг (ГЖХ) и 0,05 мг/кг (ТСХ). Размах варьирования - $\pm$4,0% (ГЖХ) и $\pm$I0,0 (ТСХ). Среднее значение определения стандартных количеств суффикса -95,0% (ГЖХ) и 90,0% (ТСХ) Относительное стандартное отклонение - 2,0% (ГЖХ) и 4,0% (ТСХ).

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон,хч,ГОСТ 2603-7I
Ацетонитрил, ТУ 6-09-
Аммиак водный,чда,ГОСТ 3760-64
Вода дистиллированная
н-Гексан,ч, ТУ 6-09- 3375-78
н-Гептан,эталонный,ГОСТ 5.395-70
Натрий сернокислый,б/в,чда,ГОСТ 4I06-76
Серебро азотнокислое,чда,ГОСТ I277-75
Силикагель КСК,№2,ГОСТ 3956-76, ТУ-6-09-2523-72
Силикагель ЛС 5/40 для тонкослойной хроматографии с I3% гипса (Хемапол,ЧССР)
Кальций сернокислый,чда,ГОСТ 32I0-66
Кальций хлористый,ч,ГОСТ 4460-77
Хроматон N, 0,I6-0,20 мм, промытый кислотой и силанизированный ДМСХ с 5% метилсиликона SE-30 (Хемапол,ЧССР)
Азот особой чистоты,ГОСТ 9293-74

Проявляющий реактив: В мерную колбу на 100 мл помещают 0,5 г азотнокислого серебра, 5 мл дистиллированной воды, 15 мл аммиака и доводят до метки ацетоном. Годен для употребления в течении одного месяца при хранении в темной склянке с притертой пробкой в холодном месте, т.е. в холодильнике.
Стандартный раствор суффикса в н-гексане с концентрацией 100 мкг/мл. Годен для употребления в течении 6 месяцев при хранении в холодильнике.

2.3. Приборы и посуда

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов

Ротационный испаритель ИР - 1 М, ТУ 25-11-917-74
Вакуумный водоструйный стеклянный насос, ГОСТ 10696-75
Мерные колбы на 100 мл, ГОСТ 1770-74
Водяная баня, ТУ 46-22-603-75
Микропипетки, ГОСТ 20-92-74
Электроплитка, ТУ 92-275-76
Сушильный шкаф, ТУ 64-1-1411-76 Е
Воронка Бюхнера, диаметр 13 см, ГОСТ 9147-73
Колба Бунзена на 500 мл, ГОСТ 6514-75
Аппарат для встряхивания, ТУ 6421-1084-73
Круглодонные колбы на 250 мл, ГОСТ 10894-72
Стеклянные пластинки, 150х 150 мм
Пластинки для тонкослойной хроматографии "Силуфол" (Хемапол, ЧССР)
Сито капроновое, 100/120 меш
Пульверизатор стеклянный для обработки пластинок
Камеры для обработки пластинок, ТУ 25-11-430-70
Камера хроматографическая, ГОСТ 10565-63
Эксикатор, ГОСТ 6371-73
Источник УФ света Вио-1, ТУ 3-3-1364-75
Колбы плоскодонные со шлифом на 500 мл, ГОСТ 10394-72
Воронка делительная на 500 мл, ГОСТ 8613-75
Приготовление хроматографических пластинок: 14 г силикагеля + 1 г сернокислого кальция смешивают с 50 мл дист.воды в течении 10 мин, 5-7 г сорбционной массы равномерно наносят на одну пластинку и сушат при комнатной температуре 12 часов. Затем пластинки помещают в сушильный шкаф для активации при температуре 120^{0}С на 1 час и хранят в эксикаторе над слоем хлористого кальция.

2.4. Отбор проб проводится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденных Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР, 21.08.79 г. за № 2051-79.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция суффикса и очистка экстракта.

При разработке методических указаний использована серая суглинистая почва с содержанием гумуса 1,5-2,0%.

100 г воздушно-сухой почвы, растертой и просеянной через сито с размером отверстий 1 мм, помещают в плоскодонную колбу с пришлифованной пробкой на 500 мл, приливают 100 мл смеси гексана с ацетоном (4:1) и экстрагируют суффикс на аппарате для встряхивания 30 мин. Затем растворители отфильтровывают под вакуумом через бумажный фильтр (синяя лента), на который помещен слой безводного сернокислого натрия. Остаток в колбе трижды промывают той же смесью растворителей (3 х 50 мл) и фильтруют. Объединенный фильтрат помещают в делительную воронку и трижды экстрагируют суффикс ацетонитрилом (3 х 25 мл). Ацетонитрильный экстракт упаривают на ротационном испарителе до объема ~1 мл, затем током сухого воздуха досуха, остаток растворяют в 1 мл н-гексана.

2.5.2. Идентификация и количественное определение суффикса

2.5.2.1. Газожидкостная хроматография

Аликвоту (3-5 мкл) гексанового экстракта хроматографируют при следующих условиях на хроматографе Цвет-106: стеклянная спиральная колонка (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм), заполненная хроматоном N, 0,16-0,20 мм, промытым кислотой и силанизированным ДМХС с 5% метилсиликона SE-30; скорость газа-носителя (азот особой чистоты) через колонку 50 мл/мин, скорость продувочного газа (азот особой чистоты) через детектор 150 мл/мин, температура термостата колонок, детектора и испарителя 225°С, 250°С и 250°С соответственно, шкала электрометра 20 х 10^{-12}а, скорость диаграммной ленты потенциометра 240 мм/час. Абсолютное время удерживания суффикса 16 мин 59,3 с. Хроматографирование одной пробы проводят дважды. Измеряют на хроматограммах высоты пиков, соответствующие суффиксу, вычисляют среднее значение из двух параллельных определений и количественное определение суффикса проводят по методу абсолютной калибровки.

2.5.2.2. Тонкослойная хроматография.

Остаток гексанового экстракта количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол", предварительно очищенную в растворе аммиака и затем выдержанную в сушильном шкафу при 120°С в течении 15 минут. Для этой цели могут быть использованы также и пластинки с тонким слоем силикагеля, приготовленные в лабораторных условиях. На эту же пластинку наносят 2,5 и 10 мкг суффикса и проводят хроматографирование в системе растворителей гептан-ацетон (1:1) в хроматографической камере, насыщенной в течении 2-х часов парами подвижных растворителей. Для насыщения стенки камеры обкладывают фильтровальной бумагой, которая пропитывается смесью подвижных растворителей После окончания процесса хроматографирования пластинку извлекают из хроматографической камеры и сушат на воздухе в вытяжном шкафу. Для обнаружения суффикса пластинку обрабатывают проявляющим реактивом, сушат и облучают УФ-светом в течении 20-30 минут, Суффикс обнаруживается в виде черных пятен на белом фоне с величиной R_f 0,60±0,01. Минимально открываемое количество на хроматограммах 1 мкг.

При определении суффикса в экстрактах почвы с небольшим содержанием экстрактивных веществ с помощью тонкослойной хроматографии можно не проводить ацетонитрильную очистку. В этом случае объединенный фильтрат упаривают на ротационном испарителе до объема ~ 0,2 мл, количественно наносят на хроматографическую пластинку и дважды хроматографируют в системе растворителей гептан-ацетон (1:1). Обнаружение суффикса на пластинке проводят так, как это описано выше. Если после проявления пятно суффикса на пластинке маскируется экстрактивными веществами пластинку помещают в хроматографическую камеру и хроматографируют в ацетоне (при этом пятно суффикса остается на прежнем месте).

Оценка содержания суффикса в пробах при определении с помощью тонкослойной хроматографии проводится путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски пятен стандартов с пятнами пробы.

2.6. Обработка результатов анализа.

2.6.1. Газожидкостная хроматография.

Для определения содержания суффикса в почве по методу абсолютной калибровки используют следующую формулу.

$$X = \frac{100 \cdot A \cdot H_2 V_2}{H_1 V_1 P}$$, где:

X - содержание суффикса в пробе, мг/кг;
A - количество стандарта (суффикса), введенное в хроматограф, мг;
H_I - высота пика стандарта (суффикса), мм;
H_2 - высота пика суффикса в пробе, мм;
V_I - объем экстракта, введенного в хроматограф, мкл;
V_2 - общий объем упаренного экстракта, мл;
P - масса пробы, г;
R - процент определения, найденный предварительно,

2.6.2. Тонкослойная хроматография

Для определения содержания суффикса в почве с помощью тонкослойной хроматографии используют следующую формулу:

$$X = \frac{100 \cdot a}{P \cdot R}$$, где:

P - масса пробы, кг; R - процент определения, найденный предварительно
a - количество суффикса в пробе, найденное вызуальным сравнением со стандартом, мкг;

3. Требования безопасности

Соблюдаются общие требования безопасности, рекомендуемые при работе с пестицидами и химическими реактивами.

4. Настоящие методические указания разработаны:

В.Д.Чмиль и Л.А.Соломко
(ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, Киев).

СОДЕРЖАНИЕ

ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

стр

1. Временные методические указания по газохроматографическому определению альфа-3 в почве, воде и растительном материале I
2. Временные методические указания по определению даконила в растительной продукции, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией 8
3. Временные методические указания по определению дактала в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии I4
4. Методические указания по определению остаточных количеств далапона в воде, почве, моркови, винограде и в хлопковых семенах методом тонкослойной хроматографией I9
5. Методические указания по определению ДД и ДДЭ в почве методом газожидкостной хроматографии 27
6. Временные методические указания по фотоэлектроколориметрическому определению глифтора в органах и тканях животных 35
7. Методические указания по определению пентацина методом газожидкостной хроматографии в семенах и зеленой массе люпина желтого. 43
8. Временные методические указания по определению сумицидина в корнеклубнеплодах, молоке, растениях, почве методом газожидкостной хроматографии. 52
9. Временные методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в мясе, органах и тканях животных хроматографическими методами 58
10. Методические указания по определению тиодана в растительных маслах методом газожидкостной хроматографии 65
11. Временные методические указания по определению остаточных количеств тотрила в луке зеленом, репчатом методом тонкослойной хроматографии 69

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Методические указания по определению фосфорорганических пестицидов (дифос,ДДВФ,хостаквик,цианокс,циодрин) в почве хроматоэнзимным методом 74

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Временные методические указания по определению бутилкантакса в почве,воде и растительном материале методом газожидкостной хроматографии 83
2. Временные методические указания по определению остаточных количеств дифенамида в почве, растениях и эфирных маслах методом газожидкостной хроматографией 90
3. Временные методические указания по определению дефолианта дроппа методом хроматографии в тонком слое в волокнах, листьях,семенах хлопчатника и в почве 96
4. Временные методические указания по определению остаточных количеств картоцида (фитона) в картофеле,огурцах,томатах луке,свекле и воде методом тонкослойной хроматографии. 102
5. Временные методические указания по определению КН-77 в воде методом тонкослойной хроматографии 107
6. Временные методические указания по определению линурона и дипрониона в луке зеленом,репчатом методом тонкослойной хроматографии 113
7. Временные методические указания по определению метирама в растительных образцах (яблоках,огурцах, томатах) газохроматографическим методом 121
8. Временные методические указания по определению митака в растительном материале, почве, воде, органах, тканях и молоке животных методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 129
9. Временные методические указания по определению нимрода в почве,воде,огурцах методом тонкослойной хроматографии 136

10. Временные методические указания по определению роданида натрия в семенах подсолнечника и воде методом тонкослойной хроматографии. 144
11. Временные методические указания по определению рубигана в яблоках и огурцах хроматографическим методом 149
12. Временные методические указания по определению остаточных количеств сангора в воде,почве и в растительных объектах методом газожидкостной хроматографии 155
13. Временные методические указания по определению стомпа в воде,почве и растительных соъектах методами газожидкостной,тонкослойной хроматографии и УФ-спектрофотометрии 167
14. Временные методические указания по определению сумилекса в воде,почве,семенах подсолнечника и биосредах методом тонкослойной хроматографии 183
15. Временные методические указания по определению остаточных количеств суффикса в почве хроматографическими методами 193
16. Временные методические указания по определению ТИ-78 в клубнях картофеля и воде 199
17. Методические указания по определению остаточных количеств тачигарена в почве тонкослойной хроматографией 205
18. Временные методические указания по определению томилона в воде,почве и растительном материале методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 211
19. Временные методические указания по определению ФДН / N,N -диметил-N-(3-хлорфенил)-гуанидина / в почве методом тонкослойной хроматографии 218
20. Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурон,которан,монурон,диурон,арезин, линурон,паторан,малоран) в почве, растительном материале и овощах методом газожидкостной хроматографии 225
21. Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурона,которана,монурона,диурона,дикурана,дозанекса,тенорана,фалорана,арезина,линурона,паторана,малорана) в воде, почве,растительной массе,овощах методом тонкослойной хроматографии 254
22. Методические указания по хроматографическому определению фенмедифама (бетанала) в воде,почве,сахарной свекле и биологических средах 244

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Временные методические указания по определению перопала в яблоках и почве методом тонкослойной хроматографии 257
2. Временные методические указания по определению действующего вещества препарата пликтран и его метаболитов (окись дициклогексилолова, циклогексилоловянная кислота) в воде, почве и растительном материале хроматографическим методом и неорганического олова в тех же средах спектрофотометрическим методом 263

РАЗНОЕ

I. Методические указания . Общие требования к методикам измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны 273

Л - 64298 от 200385, Тираж 2000 экз., Заказ № 1929

Типография ВАСХНИЛ

gost.e-ecolog.ru